

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2512

(P2004-2512A)

(43) 公開日 平成16年1月8日 (2004. 1. 8)

(51) Int. Cl.⁷

C09K 11/08

C09K 11/59

F 1

C09K 11/08

C09K 11/59

C09K 11/59

B

CPR

CQD

テーマコード (参考)

4H001

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-158909 (P2002-158909)
(22) 出願日 平成14年5月31日 (2002. 5. 31)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆
(74) 代理人 100113000
弁理士 中山 亨
(74) 代理人 100119471
弁理士 榎本 雅之
(72) 発明者 大野 慶司
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内
(72) 発明者 宮崎 進
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ酸塩蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 輝度が高いケイ酸塩蛍光体の製造方法およびその製造方法により製造された蛍光体を提供する。

【解決手段】 金属化合物の混合物を焼成することによるケイ酸塩蛍光体の製造方法において、球状の酸化ケイ素を金属化合物の一つとして用いるケイ酸塩蛍光体の製造方法。ケイ酸塩蛍光体が、一般式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$ (式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上、mは0.5以上3.5以下、nは0.5以上2.5以下である。)により表される化合物と、付活剤としてEu、Mnからなる群より選ばれる1種以上とを含んでなるケイ酸塩蛍光体である上記記載の製造方法。上記のいずれかに記載の製造方法によって得られ、一次粒子径が5 μ m以下の粒子が80重量%以上含まれるケイ酸塩蛍光体。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属化合物の混合物を焼成することによるケイ酸塩蛍光体の製造方法において、球状の酸化ケイ素を金属化合物の一つとして用いることを特徴とするケイ酸塩蛍光体の製造方法。

【請求項2】

球状の酸化ケイ素の長径／短径比が1以上1.5以下である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

球状の酸化ケイ素の平均粒径が0.1 μ m以上3 μ m以下である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

球状の酸化ケイ素のBET比表面積が1m²/g以上30m²/g以下である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】

金属化合物の混合物が、Ca、Sr、Ba、Mg、Eu、MnおよびZnからなる群より選ばれる一種以上の金属元素の化合物とSiの化合物の混合物である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】

焼成における最高到達温度が1000℃以上1400℃以下の温度範囲である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】

ケイ酸塩蛍光体が、一般式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$ （式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上、mは0.5以上3.5以下、nは0.5以上2.5以下である。）により表される化合物と、付活剤としてEu、Mnからなる群より選ばれる1種以上とを含んでなるケイ酸塩蛍光体である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の製造方法によって得られることを特徴とするケイ酸塩蛍光体。

【請求項9】

一次粒子径が5 μ m以下の粒子が80重量%以上含まれる請求項8記載のケイ酸塩蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ケイ酸塩蛍光体の製造方法に関し、特にプラズマディスプレイパネル（PDP）、希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に適したケイ酸塩蛍光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ケイ酸塩蛍光体は、蛍光灯、ブラウン管、蓄光体、真空紫外線励起発光素子等に用いられている。特にPDPなどの真空紫外線励起発光素子においては、素子の輝度向上が強く望まれており、それらに用いられるケイ酸塩蛍光体の輝度向上が求められている。

【0003】

ケイ酸塩蛍光体は、従来から金属化合物の混合物を焼成することにより製造されている。ケイ素源となる金属化合物としては酸化ケイ素が用いられており、従来の製造方法においては、粒子形状が不定形のものが、工業的に入手容易で安価であるため用いられていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、輝度が高いケイ酸塩蛍光体の製造方法およびその製造方法により製造された蛍光体を提供することにある。

(3)

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる状況下、鋭意研究を重ねた結果、金属化合物の混合物を焼成することによるケイ酸塩蛍光体の製造方法において、原料となる酸化ケイ素として球状の酸化ケイ素を金属化合物の一つとして用いると、発光の輝度が高いケイ酸塩蛍光体が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明は、金属化合物の混合物を焼成することによるケイ酸塩蛍光体の製造方法において、球状の酸化ケイ素を金属化合物の一つとして用いるケイ酸塩蛍光体の製造方法を提供する。また本発明は、球状の酸化ケイ素の長径／短径比が1以上1.5以下である前記製造方法を提供する。また本発明は、球状の酸化ケイ素の平均粒径が0.1 μm 以上3 μm 以下である前記いずれかに記載の製造方法を提供する。また本発明は、球状の酸化ケイ素のBET比表面積が1 m^2/g 以上30 m^2/g 以下である前記いずれかに記載の製造方法を提供する。また本発明は、金属化合物の混合物が、Ca、Sr、Ba、Mg、Eu、MnおよびZnからなる群より選ばれる一種以上の金属元素の化合物とSiの化合物の混合物である前記いずれかに記載の製造方法を提供する。また本発明は、焼成における最高到達温度が1000℃以上1400℃以下の温度範囲である前記いずれかに記載の製造方法を提供する。また本発明は、ケイ酸塩蛍光体が、一般式 $\text{mM}^1\text{O} \cdot \text{nM}^2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ （式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上、mは0.5以上3.5以下、nは0.5以上2.5以下である。）により表される化合物と、付活剤としてEu、Mnからなる群より選ばれる1種以上とを含んでなるケイ酸塩蛍光体である前記いずれかに記載の製造方法を提供する。また本発明は、前記いずれかに記載の製造方法によって得られるケイ酸塩蛍光体を提供する。さらに本発明は、一次粒子径が5 μm 以下の粒子が80重量%以上含まれる前記記載のケイ酸塩蛍光体を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明のケイ酸塩蛍光体の製造方法は、金属化合物の混合物であって焼成によりケイ酸塩蛍光体を構成しうる混合物を焼成するケイ酸塩蛍光体の製造方法において、金属化合物の一つとして、球状の酸化ケイ素を用いる。前記金属化合物には、付活剤である金属元素の化合物も含まれる。本発明の製造方法においては、酸化ケイ素は球状の粒子からなる粉末である。球状の酸化ケイ素を用いることにより、理由は明らかではないが、輝度が高い蛍光体を得られるのである。

【0008】

ここで、酸化ケイ素の粒子としては、電子顕微鏡写真を用いて計測した場合において1個の一次粒子の直径のうちで最も大きなものを長径、最も小さなものを短径とした場合、長径／短径比は1.5以下が好ましく、1.3以下がさらに好ましい。なお、酸化ケイ素の粒子が完全な球であれば、長径／短径比は1となる。酸化ケイ素の平均粒径は0.1 μm 以上3 μm 以下が好ましく、より好ましくは0.2 μm 以上2 μm 以下であり、さらに好ましくは0.2 μm 以上1.7 μm 以下である。球状の酸化ケイ素のBET比表面積は1 m^2/g 以上30 m^2/g 以下が好ましく、さらに好ましくは2 m^2/g 以上20 m^2/g 以下である。球状の酸化ケイ素の長径／短径比が1.5を超える場合、平均粒径が0.1 μm 未満または3 μm を超える場合、BET比表面積が1 m^2/g 未満または30 m^2/g を超える場合は、高い輝度を得られないおそれがある。

【0009】

本発明の製造方法において、金属化合物の混合物で焼成によりケイ酸塩蛍光体を構成しうる混合物に含まれる金属化合物で、酸化ケイ素以外の化合物としては、金属元素の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で酸化物となる化合物または酸化物を用いることができ、これらの金属化合物は従来技術による化合物を用いることがで

(4)

きる。

【0010】

次に、本発明の製造方法における金属化合物の混合物は、工業的に通常用いられている混合方法により各金属化合物を混合して得ることができる。混合する方法は、乾式と湿式のいずれの方法を用いても良い。乾式混合を行う場合に混合に用いる装置は、ボールミル、V型混合機、攪拌装置等の装置を用いることができる。水や有機溶剤を加えて湿式混合をボールミルや攪拌装置を用いて行うこともできる。

【0011】

湿式混合を行った場合には、直接乾燥するかまたは濾過や遠心分離等の方法により固体を液体から分離した後に乾燥する。乾燥温度は20～300℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは90～200℃である。直接乾燥させる方法としては、エバポレーションや顆粒化しながら乾燥させるスプレードライを挙げることができる。

【0012】

次に、金属化合物の混合物の焼成においては、最高到達温度は1000℃から1400℃の温度範囲が好ましい。焼成において、1000℃から1400℃の温度範囲に保持する時間は0.5～50時間が好ましい。焼成においては例えば、原料をアルミナボートに充填し、所定のガス雰囲気中で所定の温度で焼成することができる。また必要に応じて、原料に酸化ホウ素、フッ化アルミニウム等の反応促進剤（フラックス）を混合することにより、さらに結晶性が良好で輝度が高いケイ酸塩蛍光体が得られることがある。

【0013】

金属化合物の混合物の中に、金属元素の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものが含まれている場合、前記焼成の前に、400℃から900℃の温度範囲において仮焼することも可能である。

【0014】

上記方法により得られる蛍光体を、ボールミルやジェットミル等を使用して粉碎したり、水等で洗浄することもできる、また必要に応じ分級することもできる。得られる蛍光体の結晶性を高めるために、必要に応じて再焼成を行うこともできる。本発明によって得られるケイ酸塩蛍光体の一次粒子の凝集状態は、球状の酸化ケイ素ではない従来のケイ素化合物のみを用いる場合に比べて弱くなり、粉碎等の後の工程が簡略化できる。

【0015】

本発明の製造方法は、金属化合物が、Ca、Sr、Ba、Mg、Eu、Mn、およびZnからなる群から選ばれる一種以上の金属元素の化合物とSiの化合物である場合に好ましく適用でき、本発明の製造方法におけるケイ酸塩蛍光体としては、一般式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$ （式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上、mは0.5以上3.5以下、nは0.5以上2.5以下である。）で表される化合物と、付活剤としてEu、Mnからなる群より選ばれる1種以上を含んでなるケイ酸塩蛍光体が好ましい。mが0.5未満の場合、mが3.5を超える場合、nが0.5未満の場合、nが2.5を超える場合のいずれかの場合においては、輝度が高いケイ酸塩蛍光体とはならないおそれがある。

【0016】

例えば、青色蛍光体である $CaMgSi_2O_6:Eu$ を製造するときは、焼成することにより $CaMgSi_2O_6:Eu$ を構成しうるCa、Mg、Euの化合物と球状の酸化ケイ素とを原料とすることができ、さらに酸化ケイ素以外のSiの化合物を加えてもよい。

【0017】

次いで、それらの金属化合物を組成式 $CaMgSi_2O_6:Eu$ で表される化合物からなる蛍光体となるよう、秤量して混合し焼成する。焼成は還元性雰囲気中で、1000℃～1400℃の温度範囲、0.5～40時間の範囲で1回以上焼成することができる。還元性雰囲気を得る方法として、窒素と水素あるいは希ガスと水素の混合雰囲気中で焼成する方法等が挙げられる。また、これらの雰囲気中に水蒸気が含まれていても良い。また、大気中で1000℃以上1400℃以下の温度範囲で焼成した後、還元性雰囲気中で1000

(5)

℃以上1400℃以下の温度範囲で再度焼成することもできる。

【0018】

上記したような本発明の製造方法により得られるケイ酸塩蛍光体は、真空紫外線励起下で高い輝度を有するので、PDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に好適である。また、本発明の製造方法により得られるケイ酸塩蛍光体は、真空紫外線のみならず、紫外線、陰極線あるいはX線による励起においても高い輝度を示す。

【0019】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】

実施例1

平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $15.5\text{m}^2/\text{g}$ 、長径／短径比が1.0の球状の酸化ケイ素(SiO_2 、株式会社アドマテックス製)を用いて、炭酸カルシウム(和光純薬工業株式会社製) CaCO_3 、炭酸ストロンチウム(和光純薬工業株式会社製) SrCO_3 、酸化ユーロピウム(信越化学工業株式会社製) Eu_2O_3 、塩基性炭酸マグネシウム $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業株式会社製)の各原料を $\text{CaCO}_3:\text{SrCO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ のモル比が $0.855:0.095:0.025:0.2:2$ になるように配合、混合した後、2体積% H_2 含有Ar雰囲気中で1200℃の温度で2時間保持して焼成した。このようにして、組成式 $\text{Ca}_{0.855}\text{Sr}_{0.095}\text{Eu}_{0.05}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体を得られた。得られた蛍光体の一次粒子径を走査型電子顕微鏡による蛍光体粒子の写真を用いて計測した結果、すべて $5\mu\text{m}$ 以下であった。この蛍光体に、 6.7Pa ($5 \times 10^{-2}\text{Torr}$)以下の真空槽内で、エキシマ146nmランプ(ウシオ電機社製、H0012型)を用いて紫外線を照射したところ、比較例1の輝度を100とすると、輝度は140であった。

【0021】

実施例2

平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $5.2\text{m}^2/\text{g}$ 、長径／短径比が1.0の球状の酸化ケイ素(SiO_2 、株式会社アドマテックス製)を用いた以外は実施例1と同様にして蛍光体を作製した。この蛍光体に、 6.7Pa ($5 \times 10^{-2}\text{Torr}$)以下の真空槽内で、エキシマ146nmランプ(ウシオ電機社製、H0012型)を用いて紫外線を照射したところ、比較例1の輝度を100とすると、輝度は145であった。

【0022】

実施例3

平均粒径が $0.9\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 、長径／短径比が1.0の球状の酸化ケイ素(SiO_2 、株式会社アドマテックス製)を用いた以外は実施例1と同様にして蛍光体を作製した。この蛍光体に、 6.7Pa ($5 \times 10^{-2}\text{Torr}$)以下の真空槽内で、エキシマ146nmランプ(ウシオ電機社製、H0012型)を用いて紫外線を照射したところ、比較例1の輝度を100とすると、輝度は135であった。

【0023】

実施例4

平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $3.8\text{m}^2/\text{g}$ 、長径／短径比が1.0の球状の酸化ケイ素(SiO_2 、株式会社アドマテックス製)を用いた以外は実施例1と同様にして蛍光体を作製した。この蛍光体に、 6.7Pa ($5 \times 10^{-2}\text{Torr}$)以下の真空槽内で、エキシマ146nmランプ(ウシオ電機社製、H0012型)を用いて紫外線を照射したところ、比較例1の輝度を100とすると、輝度は125であった。

【0024】

比較例1

破砕面を有する不定形の酸化ケイ素(SiO_2 、和光純薬工業株式会社製、カタログ番号

(6)

199-00625)を用いた以外は実施例1と同様にして蛍光体を作製した。実施例1と同様にして輝度を測定した結果、輝度は100であった。

【0025】

【発明の効果】

本発明によれば、輝度が高いケイ酸塩蛍光体を提供することができる。このケイ酸塩蛍光体は真空紫外線励起における輝度が高いので、PDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に好適な蛍光体であり、本発明の製造方法は工業的に極めて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CF02 XA08 XA12 XA14 XA20 XA30 XA38 XA56
YA25 YA63

THIS PAGE BLANK (USPTO)